

学校编码: 10384
学号: 20520121151547

分类号_____密级_____
UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

鋰硫電池中多硫化物與有機碳酸酯反應及
拉曼光譜的理論研究

A Theoretical Study of Reactions between Polysulfides
and Organic Carbonates and Raman Spectra in
Lithium-Sulfur Battery

潘文博

指導教師姓名: 吳德印 教授

專 業 名 稱: 物 理 化 學

論文提交日期: 2015 年 月

論文答辯時間: 2015 年 月

學位授予日期: 2015 年 月

答辯委員會主席: _____

評 閱 人: _____

2015 年 5 月

**A Theoretical Study of Reactions between Polysulfides
and Organic Carbonates and Raman Spectra in
Lithium-Sulfur Battery**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master



By

Wen-Bo Pan

Supervised by

Prof. De-Yin Wu

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 锂硫电池.....	1
1.2 硫和多硫化物.....	4
1.3 碳酸酯类电解液.....	6
1.4 拉曼光谱.....	10
1.5 小结.....	11
参考文献.....	12
第二章 计算方法和模型.....	18
2.1 密度泛函理论.....	18
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理.....	19
2.1.2 Kohn-Sham 方程.....	19
2.1.3 近似密度泛函的显表达式.....	21
2.2 过渡态理论.....	22
2.3 振动分析.....	23
2.3.1 势能分布.....	24
2.3.2 极化率及拉曼强度.....	24
参考文献.....	26
第三章 硫簇结构与拉曼光谱.....	31
3.1 引言.....	31
3.2 计算方法.....	34
3.3 结果与讨论.....	35
3.3.1 硫簇.....	35
3.3.2 硫簇拉曼光谱.....	39

3.4 结论	43
参考文献	44
第四章 硫簇与碳酸乙烯酯反应及拉曼光谱	48
4.1 前言	48
4.2 理论计算方法和模型	49
4.3 结果与讨论	50
4.3.1 碳酸乙烯酯的结构和拉曼光谱	50
4.3.2 硫簇 S_n^{2-} 与 EC 反应	53
4.3.3 Li^+ 效应	57
4.4 结论	65
参考文献	66
第五章 硫簇与碳酸丙烯酯反应及拉曼光谱	70
5.1 前言	70
5.2 理论计算方法和模型	70
5.3 结果与讨论	71
5.3.1 碳酸丙烯酯结构和振动分析	71
5.3.2 碳酸丙烯酯与硫簇反应及拉曼光谱	75
5.3.3 Li^+ 效应	77
5.3.4 PC 和 EC 反应和拉曼光谱	79
5.4 结论	80
参考文献	81
发表论文	82
致 谢	83

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Lithium Sulfur Battery	1
1.2 Sulfur and Polysulfides.....	4
1.3 Organic Carbonate Electrolytes	6
1.4 Raman Spectroscopy.....	10
1.5 Summary.....	11
References	12
Chapter 2 Theoretical Methods.....	18
2.1 Introduction to Density Functional Theory.....	18
2.1.1 Hohenberg-Kohn Theory.....	19
2.1.2 Kohn-Sham Equation.....	19
2.1.3 Explicit Expressions of Approximate Density Functional.....	21
2.2 Transition State Theory	22
2.3 Vibartional Analysis.....	23
2.3.1 Potential Energy Distribu.....	24
2.3.2 Polarizability and Raman Intensity.....	24
References	26
Chapter 3 Sructures and Raman Spectra of Sulfur and Polysulfide .	31
3.1 Introduction	31
3.2 Theoretical Models	34
3.3 Results and Discussion.....	35
3.3.1 Sulfur Cluster and Polusulfides	35
3.3.2 Raman Spectra of Sulfur Clusters and Polysulfides	39
3.4 Summary.....	43
References	44

Chapter 4 Reactions of Ethylene Carbonate and Sulfur	48
4.1 Introduction	48
4.2 Theoretical Models	49
4.3 Results and Discussion	50
4.3.1 Structure and Raman Spectrum of EC	50
4.3.2 Reaction of S_n^{2-} and EC	53
4.3.3 The solvation of Li^+	57
4.4 Summary	65
References	66
Chapter 5 Reactions of Propylene Carbonate and Sulfur	70
5.1 Introduction	70
5.2 Theoretical Models	70
5.3 Results and Discussion	71
5.3.1 Structure and Raman Spectrum of PC	72
5.3.2 Reaction of S_n^{2-} and PC	76
5.3.3 The solvation of Li^+	78
5.3.4 The Comparison of PC and EC	80
5.4 Summary	81
References	82
Publications	83
Acknowledgement	84

摘要

锂硫电池具有更高能量密度比,近年来锂硫电池研究备受关注。作为电池主要构成的一部分,电解液会显著影响电池的电化学行为。在锂硫电池工作中,如果可溶的多硫阴离子与电解液发生化学反应,将严重影响电池的循环性能。

有机碳酸酯类材料中的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)常作为电解液用于电池。然而,其作为锂离子电池电解液时具有优良的循环性能,但在作为锂硫电池电解液时却使电池循环性能变差。不同的研究者对此现象的认识存在较大的分歧,其主要的分歧在于多硫阴离子(S_n^{2-})与碳酸酯类电解液反应时进攻碳酸酯类分子的羰基碳还是烷基碳。随着谱学电化学技术的不断发展,电化学工作者已有望获得界面电化学反应的分子水平信息,并且由于拉曼光谱非常容易和电化学装置组合,在液相和表面上同时获得具有拉曼活性的物质拉曼信号,因此拉曼光谱非常有助于对此问题的研究。

我们采用密度泛函理论(DFT)研究了硫在还原过程中形成的不同链长的阴离子、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)的结构,对可能的反应机理进行了热力学分析,并对主要反应产物的拉曼光谱进行了理论分析。

通过密度泛函理论(DFT)计算,研究了锂硫电池中多硫阴离子(S_n^{2-})和 EC、PC 的可能存在的反应机理,并对其反应物和主要反应产物的拉曼光谱进行了理论分析。计算结果表明,在不同的反应路径中, S_n^{2-} 进攻 EC、PC 分子烷基碳所需活化能和 Gibbs 自由能均较低。生成产物中 S_n^{2-} 多硫基团给出很强的拉曼特征谱峰,与 EC、PC 分子相关的部分拉曼谱亦发生显著变化。锂离子的存在影响反应产物结构和拉曼光谱。密度泛函理论计算提供了锂硫电池中锂、多硫阴离子和碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯反应前后的结构变化和反应的信息。

关键词: 锂硫电池; 密度泛函理论; 拉曼光谱; 碳酸乙烯酯; 碳酸丙烯酯; 多硫化物;

Abstract

The rechargeable lithium-sulfur battery is receiving a great deal of interest at the present time because, theoretically, it can store 3-5 times more energy than current lithium-ion batteries. Conventional Li-S cells consist of a lithium metal anode, an organic electrolyte, and a sulfur composite cathode. The known problems include low volumetric ratio, low efficiency of sulfur and low short cycle life. All these problems are related to the low electrical conductivity of elemental sulfur and its reduction products. As a main part of batteries, electrolyte would greatly affect the performance of Li-S battery. The cycle life of the battery would significantly fall if the reduction products of elemental sulfur could react with electrolytic compounds.

Ethylene Carbonate (EC) and Propylene Carbonate (PC) are usually used as electrolyte in the Li-ion battery. Compared with other electrolytes, they can improve the cycle life of the battery, however. However, they perform very bad when they are used as electrolytes in Li-S battery. Because of this question, researchers present different opinions. The main difference is that the polysulfide anions formed in the discharging and charging processes attacked with the ethyl carbon or the carbonyl carbon of the organic carbonate electrolytes. With the development of spectroelectrochemical technology, electrochemists could obtain the information of electrochemical reactions in the interface at molecular level. As one of optical methods, Raman spectroscopy can be easily coupled with an electrochemical system to detect Raman-active species both in solvents and on surfaces simultaneously. Therefore, the electrochemical Raman Spectroscopy was expected to develop an ideal tool for studying the Li-S battery systems.

The structures of polysulfide anions, ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) are optimized and the possible mechanisms of the reaction between polysulfide anions and organic carbonate electrolyte as well as Raman Spectra of the reactants and main products have been investigated by Density Functional Theory (DFT) method. The results showed that the reactions between the S_n^{2-} with the ethyl

carbon are more favorable than the carbonyl carbon with respect to activation energies and Gibbs free energies. Sulfur groups in polysulfides display strong Raman signals, so that the signals can be used to tail the reactions between S_n^{2-} and EC/PC reaction. Moreover, the existence of Li^+ has an influence on the simulated Raman spectra of reaction products. In summary, Our DFT results and Raman spectroscopic analysis provide a new insight into the information on structures and chemical reactions of polysulfide anions and organic carbonate electrolyte in the lithium-sulfur battery.

Keywords: Lithium Sulfur Battery ;Density Functional Theory;Raman Spectroscopy;Ethylene Carbonate;Propylene Carbonate; Polysulfides.

第一章 绪论

1.1 锂硫电池

锂离子二次电池因具有工作电压高、能量密度大(重量轻)、循环寿命长等优点,近年来,已经成为各类电子产品的首选电源^[1-4]。但是随着人们对移动设备的续航能力要求不断提高,对锂离子二次电池提出了更高比容量的要求^[5-7]。与传统锂离子电池相比,在锂硫电池中如果反应完全进行,即阴极硫完全还原至硫化锂(Li_2S),理论容量将达到 1675 Ah Kg^{-1} , 能量密度为 2600 Wh Kg^{-1} , 是传统锂离子电池容量的 3-5 倍^[8], 如图 1-1 所示^[9]。

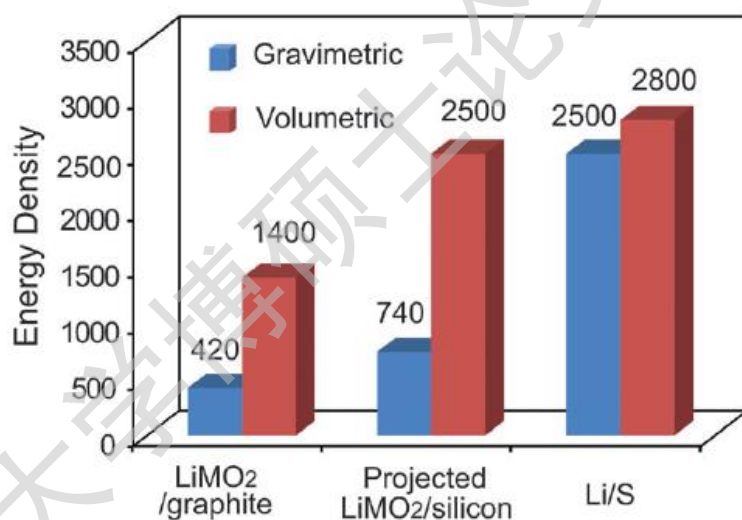


图 1-1 不同类型电池理论容量^[9]

Fig.1-1 The theoretical energy density of different rechargeable battery systems based on active materials only

一个典型的锂硫电池体系是由三部分组成的,如负极锂、正极硫及在电极间作为离子传递介质的非水有机电解液,如图 1-2 所示^[6]。以硫作为正极材料是非常具有前景的。因为除了具有高容量比的优势外,硫还是地壳中元素含量最高的元素之一,不仅价格相比其他类型的锂离子电池中采用的过渡金属钴、锰等便宜,而且对环境无害,并且与传统锂离子电池阴极采用嵌入式构造不同^[10, 11], 锂硫电

池阴极采用硫基材料，具有较低的工作电压（ 2.15V vs Li/Li^+ ），提升了电池的安全性。所以，在上个世纪 70 年代就已经开始了广泛的研究^[12-14]。

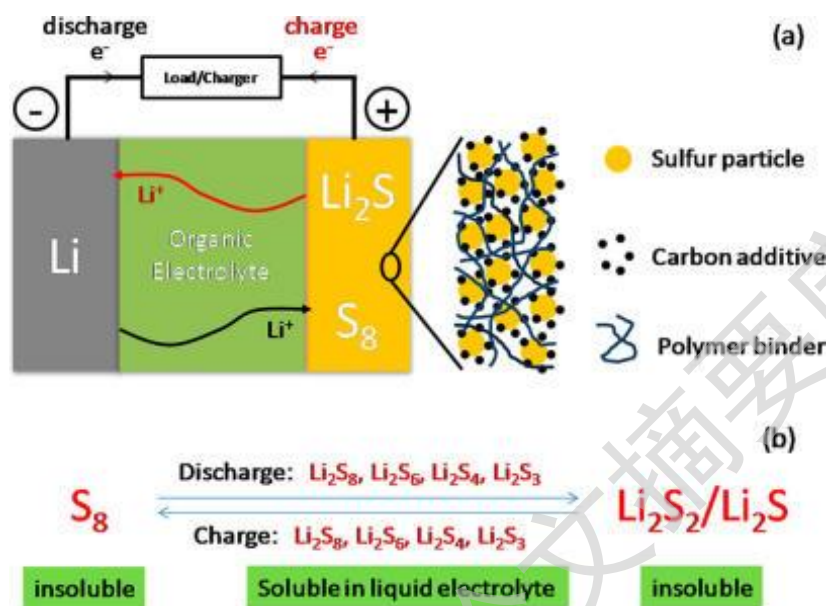


图 1-2 (a) 锂硫电池组成示意图，红线代表充电过程，黑线代表放电过程；(b) 电池充放电过程中生成的可溶性多硫化物 ($\text{Li}_2\text{S}_n, n \geq 3$) 及难溶性多硫化物 ($\text{Li}_2\text{S}_n, n \leq 3$)^[6]

Fig.1- 2 (a) Illustration of the charge (red)/discharge (black) process involved in a rechargeable Li-S cell consisting of lithium metal anode, organic electrolyte, and sulfur composite cathode and (b) charge/ discharge process involving the formation of soluble lithium polysulfides ($\text{Li}_2\text{S}_8, \text{Li}_2\text{S}_6, \text{Li}_2\text{S}_4, \text{and } \text{Li}_2\text{S}_3$) and insoluble $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ ^[6].

但时至今日，在商业中锂硫电池仍然没有成功的应用，这是由于锂硫电池中仍存在着很多问题^[15, 16]。首先，其主要的问题是纯硫正极的绝缘性，这就要锂硫电池中加入大量的导电性添加剂。这导致电池的重量容\量比下降。其次，在放电时由八硫化物 S_8 阴极还原形成多硫化物，或在充电时由短链多硫化物氧化所形成的长链多硫化物，它们电解液中溶解性不同。若多硫化物溶解在电解液中，则会导致在充电时库伦效率低，放电时反应活性物质不足。同时，溶解在电解液中的多硫化物还会发生副反应，这些副反应会在锂硫电池的阳极引起其它一些问题。这是因为由于多硫化物的溶解，这些在阴极形成的物质便会通过电解液扩散到阳极锂电极处，在锂电极处发生电化学和化学反应，最终形成不可溶的多硫化锂，覆盖在阳极表面，不利于反应的进一步进行。最后一点，在文献中比较少提

及，即阳极锂电极相对于电解液是亚稳态的，而在锂硫电池中 SEI 膜的形成与多硫化锂物质有密切关系^[17]。

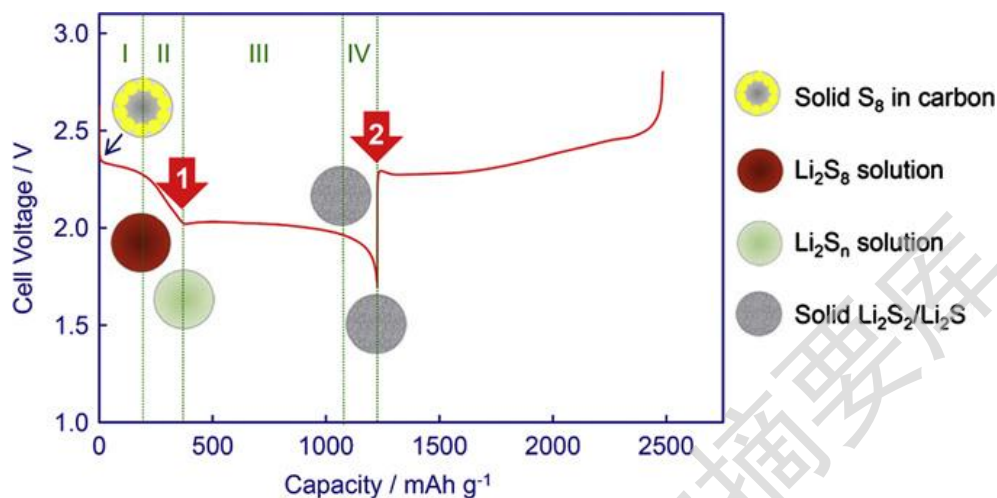


图 1-3 锂硫电池第一次循环充、放电过程中对应电压示意图^[17]

Fig. 1-3 A typical discharge and charge voltage profile of the first cycle of Li/S cells

上述问题可大致归属为循环寿命衰减快、循环效率差、高的自放电速率及较差的安全性等问题。这些问题均与正极硫基在电池工作过程中所产生的一系列多硫化锂产物在电解液中的溶解性有关，如图 1-3 所示。Zhang 等^[17]指出，锂硫电池中多硫化物溶解于电解液是必须同时也是无法避免的基本问题。因为硫及硫的还原产物导电性差，如果多硫化物在电解液中不能溶解，硫和多硫化物的氧化还原反应便仅能发生在碳电极表面，使得阴极物质无法反应，进而导致电池无法继续工作。通过溶解，可溶性的多硫化物溶解和扩散入电解液，在阴极上留下非常多的孔洞，未反应的硫暴露在导电碳基质上，使得反应可以继续进行。

电解液是电池的重要组成部分，其基本性质是在电极间可以高效率的传递离子，这就要求其具有高的离子导电率^[10]。对于实际应用的电池，高的电学、化学稳定性是对电解液的附加要求。相比锂离子电池，锂硫电池工作电压低，对应的电学稳定窗口(ESW)要求低。因此，在锂硫电池中，电解液便有了一个非常广泛的可供选择的范围，这就包括了应用在锂离子电池中的电解液。除了对电解液的要求^[18]，锂硫电池要对多硫化物具有较大的溶解性($S_n^{2-}; n \leq 4$)。如上所述，若多硫化物($S_n^{2-}; n \geq 4$)大量溶于电解液中会导致副反应的发生。所以，电解液对于长链多硫化物($S_n^{2-}; n \geq 4$)和短链多硫化物($S_n^{2-}; n \leq 4$)溶解性方面需要有较好的平衡^[19]。

1.2 硫和多硫化物

硫是地壳中含量第七的元素^[21]，并有 30 多种同素异形体，在自然界中最常见的形态是斜方硫 S_8 ^[22]，其次是环状 S_{12} 。斜方硫 S_8 有 α , β , γ 三种不同的形态，其中 β 和 γ 是亚稳态，在合适的温度下，它们会转成 α 态硫。 α 态硫熔点为 $115.21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点为 $444.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，同时非常容易升华。在熔融状态下，硫表现出独特的性质。加热时，硫的粘度缓慢下降。然后在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 因 S_8 开环多聚，粘度开始逐渐增大。在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时由于多聚度下降，粘度又开始下降^[23]。因此，在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， S_8 具有最小粘度。人们在制备硫基复合材料时，正是利用这一性质将硫注入到多孔性的材料。

单质硫在许多有机溶剂中是微溶的^[24]，但当单质硫转换成多硫化物阴离子后，小的多硫化物可以很容易的溶解，并能够稳定存在。例如，多硫化物溶液就可以通过硫和硫化锂之间的反应来轻松制得^[25]。每种多硫化物阴离子的吉布斯自由能是非常接近，因此它们在溶液中通过一系列的化学平衡共存^[26]。

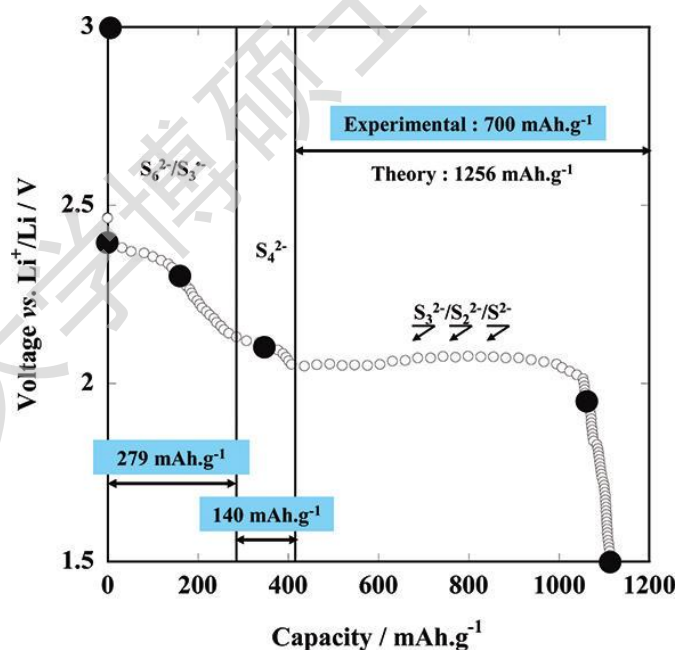


图 1-4 锂硫电池工作时阴极硫 S_8 再放电过程中的还原机理^[27]

Fig.1-4 Proposed sulfur reduction mechanism. Major lithium polysulfide compounds are listed on the figure, as well as the specific capacities corresponding to each step^[27].

如图 4 所示^[27]，锂硫电池放电过程中，基于在电解液中硫还原时各个阶段的变化，大致可将放电过程分成 3 个阶段^[28, 29]。

第 I 区域：在固-液两相间， S_8 还原成 S_8^{2-} ，位于图 4 中 2.2-2.4 V 电位间。在这一过程中，形成的 S_8^{2-} 溶解在液体电解液中形成液体阴极，在阴极上留下非常多的孔洞，便于后续的硫暴露在电解液中，继续与参与反应：



但是 S_8^{2-} 在溶液中不能稳定存在，而且多硫化物非常容易发生歧化反应^[30-33]：



在此阶段，电化学反应和化学反应间存在竞争。若电化学反应慢于歧化反应，那么在此阶段就有可能会有大量的 S_6^{2-} 和 S_5^{2-} 存在。另外，在此阶段，通常会观测到溶液颜色发生变化，这是由于 S_6^{2-} 分解生成蓝色 S_3^{2-} ^[30, 31, 34]：



第 II 区域：液-液间单相还原，从 S_8^{2-} 还原到短链多硫化物，位于图 4 中 2.0-2.2 v 电位间。在此过程中，电池电压稳步下降，溶液的粘度由于短链多硫化物的生成在逐渐升高，并伴随多硫化物阴离子浓度持续增大。在此区域反应的最后，电解液的粘度达到最大值^[17]：



第 III 区域：液-固两相间，短链多硫化物生成。多硫化物阴离子进一步还原成 S_2^{2-} 或 S^{2-} ，位于图 4 中 1.9-2.1 V 电位间。



在此区域内，还存在另外一种可能的反应机理^[35]：



根据文献报道，放电结束后，多硫化锂沉积在锂电极上^[36, 37]。多硫化锂是强绝缘性。如果沉积在电极上会使电极迅速钝化，是锂硫电池容量下降的主要原因之一。

在锂硫电池放电的三个区域中，区域 I 和 II 中溶解在电解液中的较长多硫化物会移动到电池的阳极，即发生穿梭效应^[19, 20]。穿梭效应会导致多硫化物在阳极

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.